

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-289070

(43)Date of publication of application : 25.11.1988

(51)Int.Cl.

C09B 5/62
G02B 5/30
// C08K 5/34
C08K 5/34
C08L101/00
C09K 19/60

(21)Application number : 62-124745

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 21.05.1987

(72)Inventor : MIURA KONOE

OZAWA TETSUO

OKUMURA SHOGO

(54) ANTHRAQUINONE COMPOUND AND POLARIZING FILM PREPARED THEREFROM

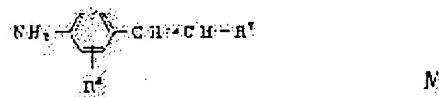
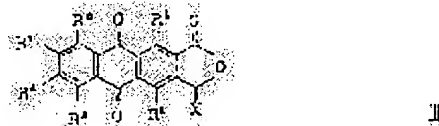
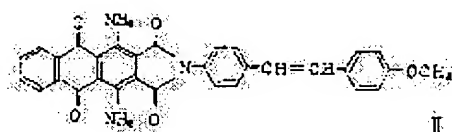
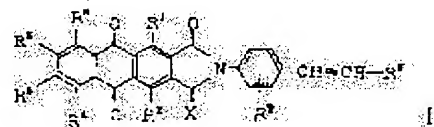
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: An anthraquinone compound of formula I, wherein R¹W⁶ are each H, halogen, OH or [(alkoxy)alkyl-substituted]amino; R⁷ is (cyclo)alkyl, alkoxy, halogen or dialkylamino-substituted phenyl, biphenyl or naphthyl and R⁸ is alkyl or halogen and X is O, S or imino.

EXAMPLE: A compound of formula II.

USE: The title compound which has excellent solubility in an organic polymer and high dichroism and can give a clear-blue polarizing film of an excellent polarizing property, heat resistance, moisture resistance, weathering resistance and transparency.

PREPARATION: An anthraquinone compound of formula III is reacted with a compound of formula IV at 50W200°C in the absence of any solvent or in the presence of an alcoholic, aromatic, amide or the like solvent.



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-289070

⑤Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④3公開 昭和63年(1988)11月25日
C 09 B 5/62		7537-4H	
G 02 B 5/30		7348-2H	
// C 08 K 5/34	C A J		
	K B G	A-6845-4J	
C 08 L 101/00			
C 09 K 19/60		B-6516-4H	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑤4発明の名称 アントラキノン系化合物及びこれを用いた偏光フィルム

②特 願 昭62-124745

②出 願 昭62(1987)5月21日

⑦2発 明 者 三 浦 近 衛 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑦2発 明 者 尾 澤 鉄 男 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑦2発 明 者 奥 村 正 吾 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑦1出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦4代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

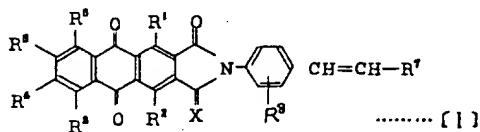
明 細 書

1 発明の名称

アントラキノン系化合物及びこれを用いた偏
光フィルム

2 特許請求の範囲

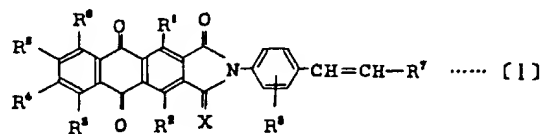
(1) 一般式〔1〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、またはアルキル基もしくはアルコキシアルキル基で置換されていてもよいアミノ基を示し、 R^7 はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子もしくはジアルキルアミノ基で置換されていてもよいフェニル基、ビフェニル基またはナフチル基を示し、 R^8 はアルキル基またはハロゲン原子を示し、 X は、

酸素原子、イオウ原子またはイミノ基を示す。)で表わされるアントラキノン系化合物。

(2) 一般式〔1〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、またはアルキル基もしくはアルコキシアルキル基で置換されていてもよいアミノ基を示し、 R^7 はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子もしくはジアルキルアミノ基で置換されていてもよいフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基を示し、 R^8 は、アルキル基またはハロゲン原子を示し、 X は、酸素原子、イオウ原子またはイミノ基を示す。)で表わされるアントラキノン系化合物を含有することを特徴とする偏光フィルム。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なアントラキノン系化合物およびこれを含有する偏光フィルムに関する。

〔従来の技術およびその問題点〕

従来の偏光フィルムとしては、ポリビニルアルコール(PVA)系フィルムにヨウ素あるいは二色性染料を染着したものが周知である。しかしながら、これらの偏光フィルムは偏光性能はすぐれているが、耐熱性、耐湿性などに欠点があり、これを改良するために酢酸セルロース系フィルムなどをラミネートした後に実用化されている。しかしながら、これでも用途によっては耐湿性が十分でない。

PVA系以外の疎水性重合体を基材とする偏光フィルムとして、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリビニリデンクロライド(PVDC)などのハロゲン化ビニル系重合体を脱ハロゲン化水素処理してポリエーレン構造を形成させた偏光フィルムも検討されているがこれらも耐熱性お

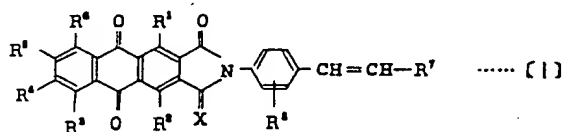
よび光、酸素に対する安定性に問題があるほか色相の自由な選択が不可能であることなどの理由から未だ偏光フィルムの主流を占めるには至っていない。

さらに例えば特公昭49-3944号公報、特開昭54-45153号公報などによればポリアミド系偏光フィルムが示されている。しかしポリアミド染料系偏光フィルムは、耐熱性、耐湿性、力学的強度等では、PVA-ヨウ素偏光フィルム、PVA-二色性染料偏光フィルム、ポリエーレン系偏光フィルムに比べすぐれているが、偏光性能がこれら3者に比べて劣っている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、有機樹脂ポリマーに良好に相溶し高い二色性を有する新規なアントラキノン系化合物を提供するとともに、この化合物をフィルム基材としての有機樹脂ポリマーに含有させることにより優れた偏光性能及び耐熱性、耐湿性、耐候性、透明性等の特性を有する偏光フィルムを提供するものである。

本発明は、一般式〔1〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはアルキル基もしくはアルコキシアルキル基で置換されていてもよいアミノ基を示し、 R^7 はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子もしくはジアルキルアミノ基で置換されていてもよいフェニル基、ビフェニル基はナフチル基を示し、 R^8 は、アルキル基またはハロゲン原子を示し、 X は、酸素原子、イオウ原子またはイミノ基を示す。)で表わされるアントラキノン系化合物およびこれを含有することを特徴とする偏光フィルムを發旨とするものである。

まず本発明の一般式〔1〕で表わされるアント

ラキノン系化合物の構造を詳細に説明する。

一般式〔1〕における置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 としては、水素原子または塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基または、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基等のアルキルアミノ基、メトキシエチルアミノ基、エトキシエチルアミノ基、エトキシプロピルアミノ基、プロピルオキシプロピルアミノ基、オクチルオキシプロピルアミノ基等のアルコキシアルキルアミノ基が挙げられる。

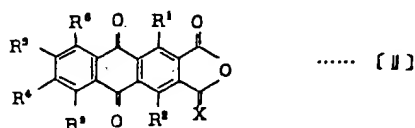
R^7 のフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基の置換基であるアルキル基としては炭素数1~10のアルキル基が挙げられ、アルコキシ基としては炭素数1~10のアルコキシ基が挙げられ、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子が挙げられ、ジアルキルアミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基等が挙げ

られ、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

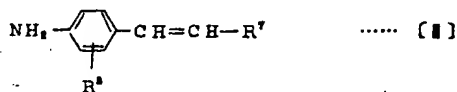
置換基 R^6 としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フッ素原子又は塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

本発明の一般式〔1〕で表わされるアントラキノ系化合物は、例えば、特公昭40-4222号公報等に記載の方法に準ずる方法により合成することができる。

例えば、下記一般式〔II〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および X は一般式〔1〕における同意義を示す。)で表わされるアントラキノ系化合物と、一般式〔II〕



例えば、ポリエチレンテレフタレートーパラヒドロキシ安息香酸共重合ポリエステル系等が挙げられる。

これらのポリマー系のうち、耐熱性、耐湿性等の優れたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系、ポリアミド系、ポリイミド系あるいは、ポリエチレンテレフタレートーパラヒドロキシ安息香酸共重合ポリエステル液晶性ポリマー等が好ましい。

前記フィルム基材に本発明の二色性色素である一般式〔1〕で表わされるアントラキノ系化合物を0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%添加して偏光フィルムを製造する。

本発明のアントラキノ系化合物は、必要に応じて2種以上を混合して使用することができ更に、他の二色性色素、二色性を有しない色素あるいは紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を加えて使用してもよい。

本発明の偏光フィルムの製法は特に制限され

(式中、 R^7 および R^8 は一般式〔1〕における同意義を示す。)で表わされる化合物を無溶媒下あるいは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセルソルブ等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン等のアミド系溶媒中で例えば50℃～200℃の温度で反応させることにより得ることができる。

本発明の偏光フィルムのフィルム基材として使用する有機樹脂としては、例えば、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリエーテルスルホン系、ポリイミド系、ポリアミド系、ハロゲン化ビニル重合体系、ハロゲン化ビニリデン重合体系、ポリビニルアルコール系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、セルロース系、ポリビニルブチラール系あるいは液晶性ポリマー系等が挙げられる。液晶性ポリマー系としては、

ず、通常これらのフィルム基材および二色性色素のアントラキノ系化合物、更には各種添加剤等より成る組成物を溶解して均一化しフィルムもしくはシート状に成形し、次いで20～200℃の温度条件下、一軸方向に3～12倍延伸後、更に100～250℃で1秒～30分間熱処理することにより、例えば30～200 μ mの厚さのフィルムを製造することができる。また、必要に応じ、主延伸方向と直角方向に延伸してもよい。

このようにして製造した偏光フィルムは、種々の加工を施して使用することが出来る。例えば、フィルムまたはシートにしてそのまま使用する他、使用目的によっては、トリアセテート、アクリルまたはウレタン系等のポリマーによりラミネーションして保護層を形成し、あるいは、偏光フィルムの表面に蒸着、スパッタリングまたは塗布法により、インジウムスズ系酸化物等の透明導電性膜を形成して実用に供する。

〔実施例〕

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何等限定されるものではない。

なお、以下の実施例において本発明の二色性色素であるアントラキノン系化合物の色素配向係数(Fdye)は次の方法により算出した。

$$Fdye = (D - 1) / (D + 2) \quad \dots\dots (1)$$

ここで、Dは二色性色素含有フィルムの吸収色比であり下記式(2)による。

$$D = \text{Log}(I_0/I_1) / \text{Log}(I_0/I_T) \quad \dots\dots (2)$$

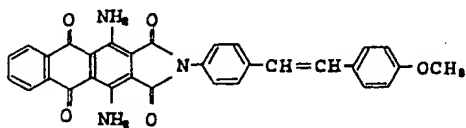
但し、同一延伸条件、同一処理条件の無染色フィルムの透過率 I_0 とし、入射光線の偏光面と延伸軸が垂直、平行の場合の透過率の値をそれぞれ I_1 、 I_T とする。Fdye値は二色性色素の配向度を表わし、Fdye値が大なることは偏光フィルムの偏光性能が大なることを示す。

実施例 1

乾燥し、本実施例で用いたアントラキノン系化合物1.0gを得た。該化合物の融点は329～330℃であった。

実施例 2

ポリエチレンナフタレート樹脂/kgに下記式



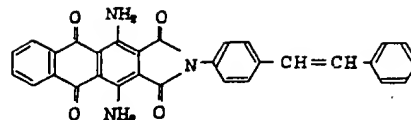
で示されるアントラキノン系化合物/gを300℃で熔融混合し、製膜して、鮮明な青色に着色したフィルムを得た。

このフィルムを使用し、実施例1と同様に延伸し、厚さ100μmの青色の偏光フィルムを得た。

この偏光フィルムの極大吸収波長は695nmであり、Fdyeは0.82であった。

尚、上記のアントラキノン系化合物は実施例1で用いた4-アミノスチルベンの代わりに等

ポリエチレンナフタレート樹脂/kgに下記式



で示されるアントラキノン系化合物/gを300℃で熔融混合し、製膜して、鮮明な青色に着色したフィルムを得た。

このフィルムをロング社製の延伸機を用い、140℃で一軸方向に5倍延伸し、厚さ100μmの青色の偏光フィルムを得た。

この偏光フィルムの極大吸収波長は、694nmであり、Fdyeは、0.82であった。

尚、上記のアントラキノン系化合物は以下の様に合成した。

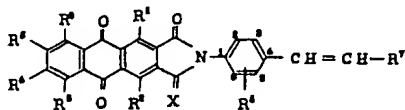
1,4-ジアミノ-アントラキノン-2,3-ジカルボン酸無水物1.0g、4-アミノスチルベン0.8gおよびN,N-ジメチルホルムアミド40mlの混合物を150℃で6時間加熱攪拌し、冷却後、析出物をろ過して、メタノールで洗浄、

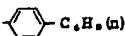
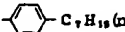
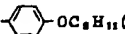
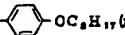
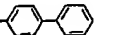
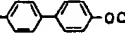
モルの4-アミノ-4'-メトキシスチルベンを使用した他は実施例1と同様な操作により合成した。融点は314～315℃であった。

実施例 3

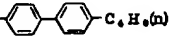

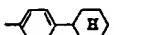
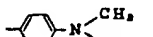
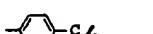


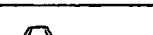

実施例1と同様な操作により下記の第1表に示すアントラキノン系化合物を製造し、それを使用して偏光フィルムを製造した。その極大吸収波長及びFdyeの値を合せて第1表に示す。

第 / 張



%	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	-R ⁸ (置換 位値)	X	極大吸收 波長 (nm)	Fdyo
1	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	-H	 C ₆ H ₄ (n)	-H	0	694	0.82
2	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	-H	 C ₇ H ₁₀ (n)	-H	0	694	0.83
3	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	-H	 OC ₈ H ₁₁ (n)	-H	0	695	0.82
4	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	-H	 OC ₆ H ₁₇ (n)	-H	0	695	0.83
5	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	-H		-H	0	695	0.83
6	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	-H	 OC ₈ H ₉	-H	0	695	0.83

第1段のつづき

7	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	-H	 C ₆ H ₄ (n)	-H	0	693	0.83
8	-NH ₂	-OH	-H	-H	-H	-H		-H	0	608	0.78
9	-NHCH ₃	-NHCH ₃	-H	-H	-H	-H		-CH ₃ (3)	NH	677	0.73
10	-NH ₂	-Br	-H	-H	-H	-H		-H	0	330	0.73
11	-NH ₂	-NH ₂	-NH ₂	-H	-H	-H	 -Cl	-H	8	778	0.80
12	-NH ₂	-NH ₂	-NHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-H	-H	-H		-H	0	703	0.80
13	-NH ₂	-NH ₂	-NH C ₆ H ₁₁ (n)	-H	-H	-H		-Cl (3)	0	703	0.80
14	-NH ₂	-OH	-NH ₂	-H	-H	-OH	 -F	-H	0	670	0.80
15	-NH ₂	-OH	-H	-Cl	-H	-H		-H	0	608	0.76

〔発明の効果〕

本発明の新規アントラキノン系化合物は、有機ポリマーに良好に相溶し、高い二色性を有するので、本化合物を用いた偏光フィルムは、偏光性に役れていると同時に耐熱性、耐湿性、耐候性、透明性にも優れ極めて有用である。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか/名)